



DPW

PATENT
Case H 5344

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Application of
 Michael Krebs

Confirmation No. 3428

Serial No. 10/755,702 Examiner: Patrick Dennis Niland
Filed: 1/12/2004 Art Unit: 1714
TITLE: REACTIVE POLYURETHANES HAVING REDUCED
DIISOCYANATE MONOMER CONTENT

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Alexandria VA 22313-1450, on 4-12-06 472-06.

4-12-06
Date

Mary Lynne Carlisle
Signature of certifier
Mary Lynne Carlisle
Typed or printed name of certifier

CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Enclosed is a certified copy of DE 101 32 571.1, which is the priority document of
Application No. 10/755,7028 filed 01/12/2004.

Respectfully submitted,

Stephen D. Harper
Stephen D. Harper
(Reg. No. 33,243)
Attorney/Agent for Applicant
(610) 278-4927

Henkel Corporation
Law Department
2200 Renaissance Blvd., Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT



BEST AVAILABLE COPY

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 32 571.1

Anmeldetag: 10. Juli 2001

Anmelder/Inhaber: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,
40589 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an
monomeren Diisocyanaten.

IPC: C 08 G, C 09 J, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Patentanmeldung

H 5344

"Reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten"

Die vorliegende Erfindung betrifft reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten, sowie deren Herstellung und deren Verwendung in reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie in Weich-, Hart- und Integralschäumen.

Reaktive Polyurethane verfügen über reaktive Endgruppen, die mit Wasser oder anderen Verbindungen, die über ein acides Wasserstoffatom verfügen, reagieren können. Diese Form der Reaktivität ermöglicht es, die reaktiven Polyurethane in verarbeitbarem Zustand (in der Regel flüssig bis hochviskos) in der gewünschten Art an den gewünschten Ort zu bringen und durch die Zugabe von Wasser oder anderen Verbindungen, die über ein acides Wasserstoffatom verfügen (in diesem Fall als Härter bezeichnet) auszuhärten.

Bei diesen sogenannten 2K-Systemen erfolgt die Zugabe des Härters in der Regel unmittelbar vor der Applikation, im Normalfall mit Hilfe eines Misch- und Dosiersystems, wobei dem Verarbeiter nach der Härterzugabe nur noch eine begrenzte Verarbeitungszeit zur Verfügung steht.

Es ist jedoch ebenfalls möglich, Polyurethane mit reaktiven Endgruppen ohne Zugabe von Härtern alleine durch die Reaktion mit Luftfeuchtigkeit auszuhärten (1K-Systeme). Solche 1K-Systeme weisen gegenüber den 2K-Systemen in der Regel den Vorteil auf, dass für den Anwender das oft lästige Mischen der häufig viskosen Komponenten vor der Applikation entfällt.

Zu den üblicherweise in 1K- oder 2K-Systemen eingesetzten Polyurethanen mit reaktiven Endgruppen zählen beispielsweise die Polyurethane mit bevorzugt endständigen Isocyanat (NCO)-Gruppen.

Um Polyurethane mit endständigen NCO-Gruppen zu erhalten, ist es üblich, polyfunktionelle Alkohole mit einem Überschuss an monomeren Polyisocyanaten, in der Regel Diisocyanate, zur Reaktion zu bringen.

Es ist bekannt, dass am Ende der Umsetzung, unabhängig von der Reaktionszeit, eine gewisse Menge des im Überschuss eingesetzten monomeren Diisocyanats übrig bleibt.

Störend wirkt sich ein Gehalt an monomeren Diisocyanat beispielsweise dann aus, wenn es sich um leicht flüchtige Diisocyanate handelt: Kleb-/Dichtstoffe und insbesondere Schmelzklebstoffe auf Basis reaktiver Polyurethane werden bei erhöhter Temperatur verarbeitet. So liegen die Verarbeitungstemperaturen von Schmelzklebstoffen zwischen 100 °C bis 200 °C, die von Kaschierklebstoffen zwischen Raumtemperatur und 150 °C.

Schon bei Raumtemperatur weisen flüchtige Diisocyanate, wie IPDI oder TDI, einen nicht zu vernachlässigen Dampfdruck auf. Dieser merkliche Dampfdruck ist insbesondere bei einem Sprühauftrag gravierend, da hierbei signifikante Mengen an Isocyanatdämpfen über dem Applikationsgerät auftreten können, die wegen ihrer reizenden und sensibilisierenden Wirkung toxisch sind. Die Anwendung von Produkten mit einem hohen Gehalt an solchen leichtflüchtigen Diisocyanaten erfordert seitens des Anwenders aufwendige Maßnahmen zum Schutz der das Produkt verarbeitenden Personen, insbesondere aufwendige Maßnahmen zur Reinhaltung der Atemluft, gesetzlich vorgegeben durch die höchstzulässige Konzentration von Arbeitsstoffen als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz (jährlich aktualisierte MAK-Wert-Liste der Technischen Regel TRGS 900 des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales).

Da Schutz- und Reinigungsmaßnahmen in der Regel mit hohen finanziellen Investitionen oder Kosten verbunden sind, besteht seitens der Anwender ein Bedürfnis nach Produkten, die einen, in Abhängigkeit vom verwendeten Isocyanat, möglichst niedrigen Anteil an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweisen.

Unter "leichtflüchtig" werden im Rahmen des vorliegenden Textes solche Substanzen verstanden, die bei etwa 30°C einen Dampfdruck von mehr als etwa 0,0007 mm Hg oder einen Siedepunkt von weniger als etwa 190°C (70 mPa) aufweisen.

Setzt man anstatt der leichtflüchtigen Diisocyanate schwerflüchtige Diisocyanate ein, insbesondere die weit verbreiteten bicyclischen Diisocyanate, beispielsweise Diphenylmethandiisocyanate, so erhält man mitunter reaktive Polyurethane bzw. darauf basierende reaktive ein- und zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, Montageschäume, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäume mit einer Viskosität, die mitunter außerhalb des für einfache Verarbeitungsmethoden brauchbaren Bereichs liegt.

Dies geschieht auch / oder zusätzlich dann, wenn man die Absenkung des Monomergehaltes durch Verringerung des NCO/OH-Verhältnisses erreichen will. In diesen Fällen kann die Viskosität der reaktiven Polyurethane durch Zugabe geeigneter Lösemittel abgesenkt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Absenkung der Viskosität besteht in der Zugabe eines Überschusses mono- oder polyfunktioneller Monomere, beispielsweise monomere Diisocyanate, als sogenannte Reaktivverdünner. Im Rahmen eines späteren Härtungsvorgangs (nach der Zugabe eines Härters oder durch Härten unter Feuchtigkeitseinfluß) werden diese mit in die Beschichtung oder Verklebung eingebaut.

Während sich die Viskosität der reaktiven Polyurethane auf diese Weise tatsächlich absenken läßt, führt die in der Regel unvollständige Umsetzung des Reaktivverdünners und prinzipiell allgemein das Vorhandensein von monomeren, nicht umgesetzten Ausgangs-Diisocyanat häufig zu einem Gehalt an freien, monomeren Diisocyanaten in der Verklebung, die beispielsweise innerhalb der Beschichtung oder Verklebung, oder zum Teil auch in die beschichteten oder verklebten Materialien hinein, "wandern" können. Solche wandernden Bestandteile werden in Fachkreisen häufig als "Migrate" bezeichnet. Durch Kontakt mit Feuchtigkeit werden die Isocyanatgruppen der Migrate kontinuierlich zu Aminogruppen und weiteren Metaboliten umgesetzt.

In Polyurethan-Integralschäumen, die beispielsweise bei der Herstellung von Lenkrädern in Kraftfahrzeugen verwendet werden, sind diese Migrate unerwünscht, da ein Kontakt der aus den migrierten Diisocyanaten entstandenen Amine mit der Haut nicht auszuschliessen ist.

Auch im Verpackungsbereich, speziell bei Lebensmittelverpackungen, sind Migrate

unerwünscht. Einerseits kann die Wanderung der Migrante durch das Verpackungsmaterial hindurch zu einer Kontamination des verpackten Gutes führen, andererseits sind, abhängig von der Menge des migratfähigem freien monomeren Diisocyanates, lange Wartezeiten notwendig, bevor das Verpackungsmaterial „Migrat-frei“ ist und verwendet werden darf.

Der Gehalt der durch migrierte Diisocyanate entstehenden Amine, insbesondere der primären aromatischen Amine, muß unter der auf Anilin-hydrochlorid bezogenen Nachweisgrenze von 0,2 Mikrogramm Anilinhydrochlorid/100 ml Probe liegen (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, BGVV, nach amtlicher Sammlung von Untersuchungsverfahren nach § 35 LMBG – Untersuchung von Lebensmitteln/Bestimmung von primären aromatischen Aminen in wäßrigen Prüflebensmitteln).

Ein weiterer unerwünschter Effekt, der durch die Migration monomerer Diisocyanate hervorgerufen werden kann, ist der sogenannte Antisiegeleffekt bei der Herstellung von Beuteln oder Tragetaschen aus kaschierten Kunststoff-Folien: Häufig sind die kaschierten Kunststoff-Folien mit einem Gleitmittel auf Basis von Fettsäureamiden beschichtet. Durch Reaktion von migriertem monomeren Diisocyanat mit dem Fettsäureamid und/oder Feuchtigkeit werden an der Folienoberfläche Harnstoffverbindungen gebildet, die einen Schmelzpunkt besitzen, der über der Versiegelungstemperatur der Kunststoff-Folien liegen kann. Dadurch entsteht eine artfremde Antisiegel-Schicht zwischen den zu versiegelnden Folienteilen, die einer einheitliche Siegel-Nahtbildung entgegenwirkt.

Für die genannten Anwendungsfelder ist daher die Entwicklung von reaktiven Polyurethanen und darauf basierenden reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäume mit einem drastisch reduzierten Anteil an monomeren Diisocyanaten in hohem Maße wünschenswert.

Nach der Schulz-Flory-Statistik ist bei der Umsetzung von Diisocyanaten mit Isocyanatgruppen etwa gleicher Reaktivität mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen der verbleibende Gehalt an monomerem Diisocyanat im Reaktionsprodukt vom NCO/OH-Verhältnis der Reaktanden bei der Synthese

reaktiver Polyurethane abhängig. Bei einem NCO/OH-Verhältnis von 2, wie es häufig für die Synthese reaktiver Polyurethane notwendig ist, verbleiben etwa 25% des eingesetzten monomeren Diisocyanates als Monomer im Reaktionsprodukt.

Eine signifikante Absenkung des Monomergehaltes um eine Zehnerpotenz durch Verringerung des NCO/OH-Verhältnisses ist in der Praxis in aller Regel nicht durchführbar, weil das durchschnittliche Molekulargewicht dann exponentiell ansteigen würde und die daraus resultierenden reaktiven Polyurethane extrem hochviskos würden und nicht mehr zu verarbeiten wären.

In der Praxis geht man daher bei der Synthese reaktiver Polyurethane auch andere Wege. So wird beispielsweise in einem ersten Schritt mit einem ausreichend hohen NCO/OH-Verhältnis synthetisiert und das monomere Diisocyanat nach der Synthese des reaktiven Polyurethans in einem zweiten Schritt entfernt. Dies kann beispielsweise durch Abdestillieren des nicht umgesetzten monomeren Diisocyanates im Vakuum geschehen oder durch nachträgliche chemische Bindung des monomeren Diisocyanates.

So beschreibt die EP-A-316738 ein Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit einem Urethangruppen-freien Ausgangs-Diisocyanat von maximal 0,4 Gew.-% durch Umsetzung von aromatischen Diisocyanaten mit mehrwertigen Alkoholen und anschließender Entfernung des nicht umgesetzten, überschüssigen Ausgangs-Diisocyanats, wobei die destillative Entfernung des überschüssigen Ausgangs-Diisocyanat in Gegenwart eines Isocyanatgruppen aufweisenden aliphatischen Polyisocyanats durchgeführt wird.

Die EP-A-0393903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Prepolymeren, bei dem in einem ersten Schritt monomeres Diisocyanat mit einem Polyol umgesetzt wird. Anschließend wird ein Katalysator in ausreichender Menge zugegeben, so dass ein erheblicher Teil der restlichen Isocyanat-Funktionalität in Allophanat-Funktionalität übergeführt wird. Nach Erreichen des theoretischen NCO-Gehaltes wird die Reaktion durch rasches Abkühlen und Zusatz von Salicylsäure abgestoppt.

Die WO 01/40342 beschreibt reaktive Polyurethan-Kleb-/Dichtstoff-Zusammensetzungen auf der Basis von Umsetzungsprodukten aus Polyolen und hochmolekularen Diisocyanaten, wobei in einer ersten Stufe eine Diolkomponente mit einem stöchiometrischen Überschuß an monomeren Diisocyanat zu einem hochmolekularen Diisocyanat umgesetzt wird und das hochmolekulare Diisocyanat beispielsweise durch Zugabe eines Nichtlösers für das hochmolekulare Diisocyanat vom monomeren Diisocyanat aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt wird. In einem zweiten Schritt wird dieses hochmolekulare Diisocyanat mit einem Polyol zu einem reaktiven Prepolymer mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt.

Trotz des vorgenannten Standes der Technik besteht weiterhin Bedarf an reaktiven Polyurethanen mit einem niedrigen Anteil an monomeren Diisocyanaten, die sich sowohl für den Einsatz als reaktive ein- und zweikomponentige Kleb-/Dichtstoffe, insbesondere für reaktive Schmelzklebstoffe oder Kaschierklebstoffe, als auch zur Herstellung von Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäumen eignen.

Zur Erzielung des niedrigen Anteils an monomeren Diisocyanaten werden nach dem Stand der Technik teilweise aufwendige und kostenintensive Reinigungsschritte durchgeführt. Konkrete Beispiele sind das Entfernen von überschüssigen monomeren Diisocyanaten durch selektive Extraktion, beispielsweise mit überkritischem Kohlendioxid, Dünnschichtdestillation, Dünnschichtdestillation oder das Ausfällen des reaktiven Polyurethans aus dem Reaktionsgemisch mit monomeren Diisocyanaten. Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es daher, reaktive Polyurethane zur Verfügung zu stellen, die ohne die aufwendigen Aufarbeitungsschritte einen niedrigen Gehalt an monomeren Diisocyanaten aufweisen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen.

Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung von reaktiven Polyurethanen mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten, erhältlich durch selektive Reaktion von

- I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
 - II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol,
- ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.

Das so erhaltene hochmolekulare Diisocyanat enthält maximal 10 Gew.-%, bevorzugt maximal 1 Gew.-% und insbesondere bevorzugt maximal 0,5 Gew.-% monomeres Diisocyanat.

Im Rahmen dieser Erfindung sind unter reaktiven Polyurethanen Verbindungen zu verstehen, die bei Raumtemperatur fest, pastös oder flüssig sind, Urethangruppen enthalten und über noch freie Isocyanat (NCO)-Gruppen verfügen.

Unter selektiver Reaktion wird eine Umsetzung der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen unter möglichst schonenden Bedingungen verstanden, damit der Reaktivitätsunterschied der beiden NCO-Gruppen im Sinne einer maximalen Selektivität ausgenutzt werden kann.

Monomere asymmetrische Diisocyanate im Sinne dieser Erfindung sind daher solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanate mit einem Molekulargewicht von 160g/mol bis 500g/mol, die NCO-Gruppen mit einer unterschiedlichen Reaktivität gegenüber Diolen besitzen. Die unterschiedliche Reaktivität der NCO-Gruppen des Diisocyanats entsteht durch unterschiedlich benachbarte Substituenten zu den NCO-Gruppen am Molekül, die beispielsweise durch sterische Abschirmung die Reaktivität der einen NCO-Gruppe im Vergleich zur anderen NCO-Gruppe herabsetzen und/oder durch unterschiedliche Bindung einer NCO an den Molekülrest, beispielsweise in Form einer primären oder sekundären NCO-Gruppe.

Beispiele für geeignete aromatische asymmetrische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-MDI-Isomeren und 1,3-Phenylendiisocyanat.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische asymmetrische Diisocyanate sind z.B. 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan oder Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate, insbesondere hydriertes MDI in isomerenreiner Form, bevorzugt hydriertes 2,4'-MDI.

Beispiele für aliphatische asymmetrische Diisocyanate sind 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und Lysindiisocyanat.

Der Einsatz von 2,2'/2,4'/4,4'-MDI-Mischungen beispielsweise zur Herstellung von Polyurethan-(PUR)-Klebstoffen und PUR-Hotmelts, die einen Anteil des 2,4'-MDI-Isomeren von über 75 % in der Mischung haben, sind lange Zeit bekannt.

Im Rahmen der Erfindung wird als monomeres asymmetrisches Diisocyanat das Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat (2,4'-MDI) mit einem Gehalt an 4,4'-MDI und 2,2'-MDI von kleiner 25 %, bevorzugt von kleiner 5 % und insbesondere bevorzugt von kleiner 1 % eingesetzt. Insbesondere liegt der Gehalt an 2,2'-MDI unter 0,4 %.

Die monomeren asymmetrischen Diisocyanate werden in einem ersten Reaktionsschritt mit niedermolekularen Diolen zu dem erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethan umgesetzt. Die hierfür verwendeten Diole haben ein Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol, bevorzugt von 200g/mol bis 1500g/mol. Maßgeblich für das Molekulargewicht ist die OH-Zahl des Diols, bestimmt nach DIN 53240.

Grundsätzlich können hierfür alle linearen oder schwach verzweigten C2-C18-Alkandiole verwendet werden. Weiterhin können die niedermolekularen Polyether verwendet werden sowie niedermolekulare Alkoxylierungsprodukte von aromatischen Dihydroxyverbindungen (Diphenolen).

Insbesondere sind Diole geeignet, die über sekundäre Hydroxy-Gruppen verfügen. Konkrete Beispiele für die erfindungsgemäß zu verwendenden Diole sind Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 2-Methylpropandiol, 1,6-Hexandiol, 2,4,4-Trimethylhexandiol-1,6, 2,2,4-Trimethylhexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandimethanol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol,

Tetrapropylenglycol, Poly(oxytetramethylen)glycol, Homopolymere des Polyethylenglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) von bis 2000, Homopolymere des Polypropylenglykols mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) von bis 2000, Blockcopolymere und statistische (Random-) Copolymere aus Ethylenglykol und Propylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) von bis 2000, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols A, Alkoxylierungsprodukte des Bisphenols F, der isomeren Dihydroxyanthracene, der isomeren Dihydroxynaphthaline, des Brenzkatechins, des Resorcins, des Hydrochinons mit bis zu 8 Alkoxy-Einheiten pro aromatischer Hydroxygruppe oder Mischungen der vorgenannten Diöle.

Weiterhin werden als Diöle Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden, sogenannte Polyether eingesetzt. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, den isomeren Butandiolen, Hexandiolen oder 4,4'-Dihydroxy-Diphenylpropan mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt sind die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole wie Glycerin, Trimethylolethan oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, mit den genannten Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen geeignet. Geeignet sind sowohl Random- als auch Block-Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 100g/mol bis 1800g/mol.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von reaktiven Polyurethanen mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten durch selektive Reaktion von

- I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
- II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60g/mol bis 2000g/mol,

ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.

Die selektive Reaktion der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen erfolgt bei einer Temperatur zwischen 20 °C bis 100 °C, bevorzugt zwischen 25 – 80 °C und insbesondere bevorzugt zwischen 40 – 75 °C.

In einer besonderen Ausführungsform erfolgt die Umsetzung der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen bei Raumtemperatur.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform erfolgt die Umsetzung der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen zwischen 50 °C und 80 °C ohne kontinuierliche mechanische Durchmischung, beispielsweise durch Rühren, des Reaktionsgemisches.

Dies hat den Vorteil, dass die Reaktion anstelle eines Reaktors in einem Fass, Container oder Tank durchgeführt werden kann.

Das NCO/OH-Verhältnis in der ersten Reaktionsstufe beträgt 1,1 bis 2,0, bevorzugt 1,2 bis 1,95 und insbesondere bevorzugt 1,5 bis 1,90.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform erfolgt die selektive Reaktion der monomeren asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen in aprotischen Lösungsmitteln. Der gewichtsmäßige Anteil von monomeren asymmetrischen Diisocyanaten und Diolen in der Mischung mit dem aprotischen Lösungsmittel liegt bei 20 – 80 Gew.-%, bevorzugt 30 – 60 Gew.-% und insbesondere bevorzugt bei 35 – 50 Gew.-%. Die Umsetzung in den aprotischen Lösungsmitteln erfolgt bei Temperaturen im Bereich von 20 °C bis 100 °C, bevorzugt 25 °C bis 80 °C und insbesondere bevorzugt von 40 °C bis 75 °C. Unter aprotischen Lösungsmitteln sind beispielsweise halogenhaltige organische Lösungsmittel zu verstehen, bevorzugt werden aber Aceton, Methylisobutylketon oder Ethylacetat.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform wird nach Abschluss der ersten Reaktionsstufe das Lösungsmittel abdestilliert. Das nach Abschluss der ersten Reaktionsstufe erhaltene reaktive Polyurethan enthält maximal 10 Gew.-%, vorzugsweise maximal 1,0 Gew.-% und insbesondere maximal 0,5 Gew.-% monomeres Diisocyanat, bezogen auf das reaktive Polyurethan. Der Gewichts-Anteil des monomeren Diisocyanates wird gaschromatographisch, mittels

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) oder mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

Die Viskosität des erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethans, gemessen nach Brookfield (ISO 2555), beträgt bei 100 °C 20 mPas bis 2000 mPas, bevorzugt 50 mPas bis 1500 mPas und insbesondere bevorzugt 100 mPas bis 1000 mPas.

Das derartig hergestellte monomerenfreie bzw. monomerenarme reaktive Polyurethan wird in einem zweiten Reaktionsschritt bei 90° – 150° C, bevorzugt 110 ° bis 130 °C in an sich bekannter Weise mit Polyolen zu einer reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung mit Isocyanat-Endgruppen umgesetzt. Dabei beträgt das NCO/OH-Verhältnis 1,2:1 - 5:1. Da das reaktive Polyurethan bereits weitestgehend monomerenfrei ist, können im zweiten Reaktionsschritt auch höhere NCO/OH-Verhältnisse bis 10:1 verwendet werden.

Als Polyole können dabei eine Vielzahl von höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen verwendet werden. Als Polyole eignen sich vorzugsweise die bei Raumtemperatur flüssigen, glasartig fest/amorphen oder kristallinen Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 400 bis 20000, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 6000. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglycole, es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von vorzugsweise einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole (Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden, dabei liegt der Molekulargewichts-Bereich der Polytetramethylenglykole zwischen 600 und 6000, vorzugsweise im Bereich von 800 bis 5000.

Weiterhin sind als Polyole die flüssigen, glasartig amorphen oder kristallinen Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Dimerfettsäure oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol,

Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können.

Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäß einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch "Polycaprolactone" genannt.

Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole und Dimerdiole (Fa. Henkel) sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen "Poly-bd" erhältlich sind, können für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

Weiterhin eignen sich als Polyole lineare und/oder schwach verzweigte Acrylester-Copolymer-Polyole, die beispielsweise durch die radikalische Copolymerisation von Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern mit Hydroxy-funktionellen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat hergestellt werden können. Wegen dieser Herstellungsweise sind die Hydroxylgruppen bei diesen Polyolen in der Regel statistisch verteilt, so dass es sich hierbei entweder um lineare oder schwach verzweigte Polyole mit einer durchschnittlichen OH-Funktionalität handelt. Obwohl für die Polyole die difunktionellen Verbindungen bevorzugt sind, können auch, zumindest in untergeordneten Mengen, höherfunktionelle Polyole verwendet werden.

Die Auswahl des Polyols oder der Polyole richtet sich dabei nach der Verwendungsart dieser Polyurethan-Zusammensetzung mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen.

Bei hochviskosen oder pastösen flüssigen Kleb-/Dichtstoffen werden vorzugsweise zumindest überwiegend flüssige Polyole eingesetzt. Bei zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen kann die eine Komponente die Polyurethan-Zusammensetzung mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen enthalten und die zweite Komponente ein hydroxyfunktionelles Polyol oder hydroxyfunktionelles Polyurethan. Es kann aber auch das erfindungsgemäße reaktive Polyurethan als Härter für eine hydroxyfunktionelle Komponente verwendet werden, wobei die hydroxyfunktionelle Komponente entweder eines oder mehrerer der vorgenannten Polyole oder ein hydroxylgruppenhaltigen Polyurethanprepolymer enthält.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane zur Herstellung reaktiver Schmelzklebstoffe werden die Polyolkomponenten so ausgewählt, dass die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist. Dies kann einerseits dadurch geschehen, dass feste amorphe und/oder feste kristalline Polyhydroxyverbindungen eingesetzt werden, es kann jedoch auch dadurch geschehen, dass ein erheblicher Anteil an kurzkettigen Polyhydroxyverbindungen mit verwendet wird, da durch die hohe Konzentration an Urethangruppierungen diese Zusammensetzungen ebenfalls bei Raumtemperatur fest sind. Auswahlkriterien für die Polyole finden sich z.B. in dem Aufsatz von H. F. Huber und H. Müller in „Shaping Reactive Hotmelts Using LMW Copolyesters, „Adhesive Age“, November 1987, Seite 32 bis 35.

Die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane können ggf. zusätzlich Katalysatoren enthalten, die die Bildung des reaktiven Polyurethans oder der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung bei der Herstellung beschleunigen und/oder die die Feuchtigkeitsvernetzung nach der Applikation des Kleb-/Dichtstoffes beschleunigen. Als erfindungsgemäß einsetzbare Katalysatoren eignen sich z.B. die metallorganische Verbindungen des Zinns, Eisens, Titans oder Wismuts wie Zinn(II)salze von Carbonsäuren, z.B. Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat verwendet werden. Eine weitere Verbindungsklasse stellen die Dialkyl-Zinn(IV)-Carboxylate dar. Die Carbonsäuren haben 2, vorzugsweise wenigstens 10, insbesondere 14 bis 32 C-Atome. Es können auch Dicarbonsäuren

eingesetzt werden. Als Säuren seien ausdrücklich genannt: Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Pimelinsäure, Terephthalsäure, Phenylelessigsäure, Benzoesäure, Essigsäure, Propionsäure sowie 2-Ethylhexan-, Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure. Konkrete Verbindungen sind Dibutyl- und Dioctyl-zinndiacetat, -maleat, -bis-(2-ethylhexoat), -dilaurat, Tributylzinnacetat, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinndilaurat und Bis(β -acetyl-ethyl)zinndilaurat.

Auch Zinnoxide und -sulfide sowie -thiolate sind brauchbar. Konkrete Verbindungen sind: Bis(tributylzinn)oxid, Bis(trioctylzinn)oxid, Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat) Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinndidodecylthiolat, Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(2-ethyl-hexylthiolat), Dibutyl- und Dioctylzinndidodecylthiolat, Butyl- und Octylzinn-tris(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioglykolsäure-2-ethylhexoat) sowie Butyl- und Octylzinnttris(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Dibutyl- und Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Tributyl- und Trioctylzinn(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) mit der allgemeinen Formel $R_{n+1}Sn(SCH_2CH_2OCOC_8H_{17})_{3-n}$, wobei R eine Alkylgruppe mit 4 bis 8 C-Atomen ist, Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat), Bis(β -methoxycarbonyl-ethyl)-zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat), und Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioethylenglykol-2-ethylhexoat) und Bis(β -acetyl-ethyl)zinn-bis(thioglykolsäure-2-ethylhexoat).

Zusätzlich geeignet sind auch aliphatische tertiäre Amine insbesondere bei cyclischer Struktur. Unter den tertiären Aminen sind auch solche geeignet, die zusätzlich noch gegenüber den Isocyanaten reaktive Gruppen tragen, insbesondere Hydroxyl- und/oder Aminogruppen. Konkret genannt seien: Dimethylmonoethanolamin, Diethylmonoethanolamin, Methylethylmonoethanolamin, Triethanolamin, Trimethanolamin, Tripropanolamin, Tributanolamin, Trihexanolamin, Tripentanolamin, Tricyclohexanolamin, Diethanolmethylamin, Diethanolethylamin, Diethanolpropylamin, Diethanolbutylamin, Diethanolpentylamin, Diethanolhexylamin, Diethanolcyclohexylamin, Diethanolphenylamin sowie deren

Ethoxylierungs- und Propoxylierungs-Produkte, Diaza-bicyclo-octan (DABCO), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-dimethylaminoethylether (Calalyst A 1, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorbornane, oder auch ungesättigte bicyclische Amine, z. B. Diazabicycloundecen (DBU) sowie Texacat DP-914 (Texaco Chemical), N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin und N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin. Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Ganz besonders bevorzugte Katalysatoren sind jedoch die Derivate des Morpholins. Konkrete Beispiele für geeignete Morpholino-Verbindungen sind Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Bis(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl)-(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) propyl) amin, Tris(2-(4-morpholino) butyl) amin, Tris(2-(2,6-dimethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2,6-diethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Tris(2-(2-methyl-4-morpholino) ethyl) amin oder Tris(2-(2-ethyl-4-morpholino) ethyl) amin, Dimethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholinopropyl)-methylamin, Diethylaminopropylmorpholin, Bis-(morpholino-propyl)-ethylamin, Bis-(morpholinopropyl)-propylamin, Morpholinopropylpyrrolidon oder N-Morpholinopropyl-N'-methyl-piperazin, Dimorpholinodiethylether (DMDEE) oder Di-2,6-dimethylmorpholinoethyl)ether.

Die vorgenannten Morpholin-Derivate weisen eine besonders hohe katalytische Aktivität, insbesondere der Wasser- (Feuchtigkeits-) Isocyanat-Reaktion, auf. Deshalb sind bereits sehr niedrige Katalysatorkonzentrationen hocheffizient für Vernetzung bzw. Aushärtung der reaktiven Kleb-/Dichtstoffe, Montageschäume, Vergussmassen sowie der Weich-, Hart- und Integralschäume, die Konzentrationen des Katalysators in der Klebstoff-Formulierung können zwischen 0,001 und 2 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 und 0,9 Gew.-% liegen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße reaktive Polyurethan oder die erfindungsgemäße reaktive Polyurethan-Zusammensetzung ggf. zusätzlich

Stabilisatoren, haftvermittelnde Zusätze wie klebrigmachende Harze, Füllstoffe, Pigmente, Weichmacher und/oder Lösungsmittel enthalten.

Als "Stabilisatoren" im Sinne dieser Erfindung sind einerseits Stabilisatoren zu verstehen, die eine Viskositätsstabilität des reaktiven Polyurethans oder der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung während der Herstellung, Lagerung bzw. Applikation bewirken. Hierfür sind z.B. monofunktionelle Carbonsäurechloride, monofunktionelle hochreaktive Isocyanate, aber auch nicht-korrosive anorganische Säuren geeignet, beispielhaft seien genannt Benzoylchlorid, Toluolsulfonylisocyanat, Phosphorsäure oder phosphorige Säure. Des weiteren sind als Stabilisatoren im Sinne dieser Erfindung Antioxidantien, UV-Stabilisatoren oder Hydrolyse-Stabilisatoren zu verstehen. Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten des reaktiven Polyurethans oder der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes. Wenn das reaktive Polyurethan oder die reaktive Polyurethan-Zusammensetzung überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Beispiele hierfür sind die handelsüblichen sterisch gehinderten Phenole und/oder Thioether und/oder substituierten Benzotriazole oder die sterisch gehinderten Amine vom Typ des HALS ("Hindered Amine Light Stabilizer").

Bestehen wesentliche Bestandteile des reaktiven Polyurethans oder der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung aus Polyesterbausteinen, können Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt werden.

Werden die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane beziehungsweise die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen in Schmelzklebstoffen, Kaschierklebstoffen oder Kleb-/Dichtstoffen eingesetzt, so können diese noch klebrigmachende Harze, wie z.B. Abietinsäure, Abietinsäureester, Terpenharze, Terpenphenolharze oder Kohlenwasserstoffharze sowie Füllstoffe (z.B. Silikate, Talk, Calciumcarbonate, Tone oder Ruß), Weichmacher (z.B. Phthalate) oder Thixotropiermittel (z.B. Bentone, pyrogene

Kieselsäuren, Harnstoffderivate, fibrillierte oder Pulp-Kurzfasern) oder Farbpasten bzw. Pigmente enthalten.

Vorzugsweise in reaktiven Schmelzklebstoffen eignen sich als haftungsverstärkende Zusätze insbesondere wanderungsfähige Polyisocyanate, wobei diese einen wesentlich geringeren Dampfdruck als MDI aufweisen sollen.

Als wanderungsfähige, haftungsverstärkende Polyisocyanate mit wesentlich geringerem Dampfdruck als MDI kommen dabei hauptsächlich Triisocyanate in Frage, wie zum Beispiel der Thiophosphor-säure-tris-(p-Isocyanato-Phenylester), das Triphenylmethan-4,4',4''-Triisocyanat sowie insbesondere die verschiedenen isomeren trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI). Zu den letzteren gehören hauptsächlich das Isocyanato-bis-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-4-((3-Isocyanatophenyl)methyl)-1-((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 4-Isocyanato-1,2-bis((4-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-4-((2-Isocyanatophenyl)methyl)-2-((3-Isocyanatophenyl)methyl)benzol, das 4-Isocyanato- α -1-(o-Isocyanatophenyl)- α -3(p-Isocyanatophenyl)-m-Xylol, das 2-Isocyanato-(o-Isocyanatophenyl)- α' -(p-Isocyanatophenyl)m-Xylol, das 2-Isocyanato-1,3-bis((2-Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 2-Isocyanato-1,4-bis((4-Isocyanato-phenyl)methyl)-benzol, das Isocyanato-bis((Isocyanatophenyl)methyl)-benzol, das 1-Isocyanato-2,4-bis((bis((4-Isocyanatophenyl) methyl)-benzol sowie deren Mischungen, gegebenenfalls mit einem geringfügigem Anteil an höherfunktionellen Homologen. Da die trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanates analog zum Diphenylmethandiisocyanat durch Kondensation von Formaldehyd mit Anilin mit nachfolgender Phosgenierung hergestellt werden, sind im technischen Gemisch der trifunktionellen Homologen des MDI auch noch Anteile an Diisocyanat vorhanden, dieser darf jedoch nicht mehr als 20 Gew.-%, bezogen auf die Triisocyanatmischung, betragen und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew.-%.

Weiterhin sind als Triisocyanate auch Addukte aus Diisocyanaten und niedermolekularen Triolen geeignet, insbesondere die Addukte aus aromatischen Diisocyanaten und Triolen wie zum Beispiel Trimethylolpropan oder Glycerin. Auch bei diesen Addukten gelten die oben genannten Einschränkungen bezüglich

des Diisocyanatgehaltes und der höherfunktionellen Bestandteile.

Auch aliphatische Triisocyanate wie zum Beispiel das Biuretisierungsprodukt des Hexamethylen-diisocyanates (HDI) oder das Isocyanuratisierungsprodukt des HDI oder auch die gleichen Trimerisierungsprodukte des Isophorondiisocyanats (IPDI) sind für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet, sofern der Anteil an Diisocyanaten <1 Gew.-% beträgt und der Anteil an tetra- bzw. höherfunktionellen Isocyanaten nicht mehr als 25 Gew.-% ist.

Wegen ihrer guten Verfügbarkeit sind dabei die vorgenannten Trimerisierungsprodukte des HDI und des IPDI besonders bevorzugt.

Die vorgenannten wanderungsfähigen Polyisocyanate können direkt bei der zweiten Reaktionsstufe zur Herstellung der reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung mitverwendet werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in einer separaten Zumischung der haftungsverstärkenden, wanderungsfähigen Polyisocyanate bei einem späteren Formulierungsschritt.

Bei der Verwendung als Kaschierklebstoff kann zum Erreichen bestimmter zusätzlicher Eigenschaften, wie thermischer und chemischer Beständigkeit, noch ein Zusatz von Epoxidharzen, Phenolharzen, Novolaken, Resolen oder Melaminharzen und ähnliches notwendig sein. Außerdem können in diesem Falle die reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen auch in Lösung hergestellt werden, vorzugsweise in polaren, aprotischen Lösungsmitteln. Die bevorzugten Lösungsmittel haben dabei einen Siedebereich von etwa 50°C bis 140°C. Obwohl auch halogenierte Kohlenwasserstoffe geeignet sind, werden ganz besonders Ethylacetat, Methylethylketon (MEK) oder Aceton bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen reaktiven Polyurethane und die daraus hergestellten reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen werden in reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie in Weich-, Hart- und Integralschäumen verwendet. Die Verwendung geschieht beispielsweise wie bei üblichen bekannten Polyurethan-Kleb-/Dichtstoffen als reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoff, als reaktiver Schmelzklebstoff oder als lösungsmittelhaltiger Klebstoff in ein- oder

zweikomponentiger Form. Wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb-/Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäumen ist der signifikant niedrige Anteil an arbeitshygienisch bedenklichen monomeren Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht unterhalb 500g/mol. Ein weiterer Vorteil gegenüber bekannten monomerarmen reaktiven Polyurethanen ist wirtschaftlicher Art, da die Monomerarmut ohne aufwendige und kostspielige Aufarbeitungsschritte erzielt wird. Durch die schonende, selektive Reaktion werden reaktive Polyurethane erhalten, die beispielsweise frei sind von den üblicherweise bei thermischen Aufarbeitungsschritten anfallenden Nebenprodukten wie Vernetzungs- oder Depolymerisationsprodukten. Durch die selektive Reaktion asymmetrischer Diisocyanate mit sekundären Diolen werden sterisch abgeschirmte reaktive Polyurethane erhalten, die Polyurethan-Schmelzklebstoffe mit ausgezeichneter Schmelzstabilität ergeben.

Beispiele

1. Herstellung von reaktiven Polyurethanen

2,4'-MDI (Elastogran, Fa. BASF) wird als monomeres asymmetrisches Diisocyanat vorgelegt und auf 50 °C aufgeheizt. Anschließend wurde die Heizung abgestellt und Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 760 (PPG-725, Fa. Bayer AG) wurde innerhalb von 10 Minuten zudosiert. Die Reaktion wurde dann bei 70°C (Thermostat) über einen Zeitraum von 22 Stunden fortgeführt. Nach Beendigung der ersten Reaktionsstufe betrug der Gehalt an monomeren MDI 0,2 Gew.-% (Bestimmung über HPLC). Das NCO/OH-Verhältnis beträgt 1,70.

Theoretischer NCO-Gehalt = 4,96 %

Gefundener NCO-Gehalt = 4,91 %

Viskosität: 235 mPas bei 100 °C (Brookfield, ISO 2555)

2. Umsetzung der reaktiven Polyurethane mit Polyolen

Das reaktive Polyurethan wurde nach bekannter Art mit dem hydroxifunktionellen Polyester Dynacoll 7380 (Fa. Degussa-Hüls, Polyester aus Dodecandisäure und

1,6-Hexandiol, OH-Zahl 30) umgesetzt (Kennzahl 2,2). Die so entstandene PU-Zusammensetzung hatte einen NCO-Gehalt von 1,18 Gew.-% (theoretisch 1,23 Gew.-%) und eine Viskosität von 24800 mPa.s bei 130°C.

Der Restmonomergehalt betrug < 0,1 Gew.-%.

3. Ergebnisse

Die PU-Zusammensetzung zeigte gute Eigenschaften als reaktiver Schmelzklebstoff:

Offene Zeit: 70 s

Abbindezeit: 25 s

Die Haftung auf Kunststoffen, wie beispielsweise ABS und w-PVC Folien für die Fensterprofilummantelung ist sehr gut, auch nach Alterungstest (7 Tage, 95 °C, 95% rel. Feuchte).

Patentansprüche

- 1) Reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten, erhältlich durch selektive Reaktion von
 - I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
 - II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60 g/mol bis 2000 g/mol,ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.
- 2) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das monomere asymmetrische Diisocyanat ausgewählt wird aus der Gruppe aromatischer, aliphatischer oder cycloaliphatischer Diisocyanate, insbesondere alle Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-MDI-Isomeren, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan und Lysindiisocyanat.
- 3) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das asymmetrische Diisocyanat Diphenylmethan-2,4'-Diisocyanat (2,4'-MDI) mit einem Gehalt an 4,4'-MDI und 2,2'-MDI von kleiner 25 % ist.
- 4) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Diol sekundäre Hydroxy-Gruppen besitzt.
- 5) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an monomeren Diisocyanat maximal 10 Gew.-% beträgt.

- 6) Reaktive Polyurethane nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität bei 100 °C, gemessen nach Brookfield (ISO 2555), 20 mPas bis 2000 mPas beträgt.
- 7) Verfahren zur Herstellung von reaktiven Polyurethanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Reaktionsstufe eine selektive Reaktion von
 - I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
 - II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60 bis 2000g/molohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte stattfindet.
- 8) Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Reaktionsstufe das NCO/OH-Verhältnis 1,1 bis 2,0 :1 beträgt.
- 9) Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die selektive Reaktion bei einer Temperatur von 20 °C bis 100 °C durchgeführt wird.
- 10) Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die selektive Reaktion der asymmetrischen Diisocyanate mit den Diolen in einem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
- 11) Reaktive Polyurethan-Zusammensetzung mit reaktiven Isocyanat-Endgruppen durch Umsetzung des reaktiven Polyurethans nach Anspruch 1 mit Polyolen.
- 12) Verfahren zur Herstellung von reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass in einer zweiten Reaktionsstufe das reaktive Polyurethan, hergestellt nach Anspruch 7, mit einem Polyol umgesetzt wird.

- 13) Verfahren zur Herstellung von reaktiven Polyurethan-Zusammensetzungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Reaktionsstufe das NCO/OH-Verhältnis 1,2:1 bis 5:1 beträgt.
- 14) Verwendung eines reaktiven Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoffe.
- 15) Verwendung eines reaktiven Polyurethans nach Anspruch 14 zur Herstellung reaktiver Schmelzklebstoffe und lösungsmittelfreier oder lösungsmittelhaltiger Kaschierklebstoffe.
- 16) Verwendung eines reaktiven Polyurethans nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäumen.
- 17) Verwendung einer reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 11 zur Herstellung reaktiver ein- oder zweikomponentiger Kleb-/Dichtstoffe.
- 18) Verwendung einer reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 17 zur Herstellung reaktiver Schmelzklebstoffe und lösungsmittelfreier oder lösungsmittelhaltiger Kaschierklebstoffe.
- 19) Verwendung einer reaktiven Polyurethan-Zusammensetzung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Montageschäumen, Vergussmassen sowie Weich-, Hart- und Integralschäumen.

Zusammenfassung:**"Reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten"**

Es werden reaktive Polyurethane mit einem geringen Gehalt an monomeren Diisocyanaten offenbart, die erhältlich sind durch selektive Reaktion von

- I. mindestens einem monomeren asymmetrischen Diisocyanat mit einem Molekulargewicht von 160 g/mol bis 500 g/mol mit
- II. mindestens einem Diol mit einem Molekulargewicht von 60 g/mol bis 2000 g/mol,

ohne zusätzliche Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte.

Derartige reaktive Polyurethane eignen sich zur Herstellung von reaktiven ein- und zweikomponentigen Kleb- und Dichtstoffen, Montageschäumen, Vergussmassen sowie von Weich-, Hart- und Integralschäumen, die ggf. Lösungsmittelhaltig sein können sowie als Komponente zur Herstellung von reaktiven Schmelzklebstoffen. Wesentlicher Vorteil dieser reaktiven Polyurethane gegenüber bekannten reaktiven Polyurethanen mit geringem Anteil an monomeren Diisocyanaten ist die Freiheit von Nebenprodukten, wie sie üblicherweise bei der thermischen Aufarbeitung reaktiver Polyurethane entstehen.